

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279806

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 83/06

C 0 8 L 83/06

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/36

9/06

9/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-86224

(22) 出願日

平成9年(1997)4月4日

(71) 出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 望月 紀久夫

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化前は優れた流動性を有し、硬化して高い機械的強度を有するシリコンゴムを形成するポリオルガノシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】 縮合反応によって硬化するポリオルガノシロキサン組成物であって、充填剤として、表面が有機ケイ素化合物で処理され、BET比表面積が120~200m<sup>2</sup>/g、かさ密度が120~200g/lである疎水性シリカ微粉末を配合したポリオルガノシロキサン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 末端が水酸基または加水分解性基で封鎖された、25℃における粘度が50～500、000cStであるポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 表面が有機ケイ素化合物で処理され、BET比表面積が120～200m<sup>2</sup>/g、かさ密度が120～200g/lである疎水性シリカ微粉末1～40重量部；および

(C) 一般式： $R_nSiZ_{4-n}$ 、

(式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；Zは加水分解性基を表し；nは0～2の整数で、平均2未満の数である)で示される加水分解性シラン化合物またはその部分加水分解縮合物0.5～30重量部とを含むことを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物。

【請求項2】 (B) が、ヘキサメチルジシラザンで疎水処理された疎水性シリカ微粉末である、請求項1記載のポリオルガノシロキサン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化してゴム状弾性体となるポリオルガノシロキサン組成物に関し、さらに詳細には、硬化前は見掛け粘度が低くて適度の流動性を示し、硬化して機械的強度の優れたシリコーンゴムを得るのに好適なポリオルガノシロキサン組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子量ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとし、硬化前は流動性で、室温で硬化してゴム状弾性体を形成するポリオルガノシロキサン組成物は、建築用シーリング材、接着剤、自動車のガスケット用シール剤、コーティング剤、型取り材などの、広範囲の用途に用いられている。

【0003】このような、硬化してシリコーンゴムを形成する室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に対して要求される特性は、近年ますます高度化している。たとえば、建築用シーリング材においては、熱線反射ガラスをビルの外壁にシリコーンシーリング材を用いて接着シールするストラクチャー・グレーディング工法の出現や、水回りのシール材としての用途が増大するに従い、シーリング材として用いられるシリコーンゴムは、従来より厳しい条件下で使用される場合が多くなり、特に硬化後のゴムの機械的強度の高いものが要求されてきている。

【0004】室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に、実用的な機械的強度を付与するために、従来、ベースポリマーであるポリオルガノシロキサンとともに、補強性充填剤である煙霧質シリカ系のシリカ微粉末が、主要成分として用いられている。

【0005】このようなシリカ微粉末は、未硬化段階におけるシリコーンゴム組成物の流動性を改善し、かつそ

の保存中の経時変化を少なくするために、しばしば、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ポリジメチルシロキサンのような有機ケイ素化合物で表面処理される。

【0006】しかしながら、このように有機ケイ素化合物で表面処理されたシリカ微粉末を充填剤として使用しても、硬化前は優れた流動性を有し、しかも硬化して、最近特に要望が強くなった機械的特性を有するシリコーンゴムを得ることはできず、さらにその機械的強度の改善が望まれたいた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬化前は優れた流動性を有し、硬化して高い機械的強度を有するシリコーンゴムを形成して、従来以上に広範囲の用途に使用できる、新規なポリオルガノシロキサン組成物を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような目的を達成するために検討を重ねた結果、表面を有機ケイ素化合物で疎水処理され、BET比表面積120～200m<sup>2</sup>/g、かさ密度120～200g/lを有するシリカ微粉末を充填剤として用いることにより、室温硬化性シリコーンゴム組成物の機械的強度を従来以上に向上させることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明のポリオルガノシロキサン組成物は、

(A) 末端が水酸基または加水分解性基で封鎖された、25℃における粘度が50～500、000cStであるポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 表面が有機ケイ素化合物で処理され、BET比表面積が120～200m<sup>2</sup>/g、かさ密度が120～200g/lである疎水性シリカ微粉末1～40重量部；および

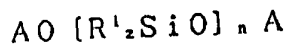
(C) 一般式： $R_nSiZ_{4-n}$ 、

(式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；Zは加水分解性基を表し；nは0～2の整数で、平均2未満の数である)で示される加水分解性シラン化合物またはその部分加水分解縮合物0.5～30重量部とを含むことを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物。

## 【0010】

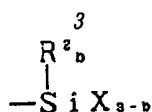
【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分のポリオルガノシロキサンは、代表的には、一般式：

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はたがいに同一でも異なってもよく、置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；Aは水酸基、または一般式：

## 【化2】



(式中、 $R^2$  はたがいにも同一でも異なってもよく、置換または非置換の1価の炭化水素基を表し、 $X$ は加水分解性基であり、 $b$ は0または1である)で示される末端基であり; $n$ は前述の(A)成分の粘度を満足させる数である)で示される、末端にケイ素官能性を有する、実質的に直鎖状のポリジオルガノシロキサンである。 $n$ は、具体的には10~3,000の数である。

【0011】 $R^1$ としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの直鎖状または分岐状のアルキル基;シクロヘキシルなどのシクロアルキル基;2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなどのアラルキル基;ビニル、アリルなどのアルケニル基;フェニル、トリルなどのアリール基;およびこれらの基の水素原子が部分的に置換されたクロロメチル、3-クロロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-アミノプロピル、 $N$ -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルなどの置換炭化水素基が例示され、重合度が高くて比較的低い粘度を示し、ひいては、硬化後の高い機械的性質の割合に見掛粘度の低い組成物を与えることから、全 $R^1$ 中の90モル%以上がメチル基であることが好ましく、実質的にすべての $R^1$ がメチル基であることが最も好ましいが、硬化後の組成物に耐寒性を与えるためには、8モル%までのフェニル基が用いられるなど、使用目的に応じて選択される。

【0012】 $R^2$ としては、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基;ビニル、アリルなどのアルケニル基;フェニルなどのアリール基;および3,3,3-トリフルオロプロピルなどの置換炭化水素基が例示され、硬化速度から、メチル基またはビニル基が好ましい。

【0013】 $X$ としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基;イソプロペニルオキシなどのアルケニルオキシ基;アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、オクタノイルオキシなどのアシロキシ基;ジメチルケトキシマト、メチルエチルケトキシマト、ジエチルケトキシマトなどのケトオキシマト基; $N$ -メチルアセトアミドなどのアミド基;ブチルアミノ、シクロヘキシルアミノなどのアミノ基;およびジエチルアミノキシなどのアミノキシ基が例示される。

【0014】(A)成分の25℃における粘度は、50~500,000cStであり、好ましくは1,000~100,000cStの範囲である。50cSt未満では、硬化物が十分なゴム状弾性を示さず、500,000cStを越えると、未硬化組成物の見掛粘度が高く、作業性が阻害される。

【0015】本発明に用いられる(B)成分の疎水性シリカ微粉末は、シリカ微粉末の表面を有機ケイ素化合物

で疎水化したものである。シリカ微粉末としては、煙霧質シリカなどが用いられる。表面処理に用いられる有機ケイ素化合物としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザンなどが例示され、未硬化段階において組成物の流動性が優れ、保存安定性も優れていることから、ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。処理は、シリカ微粉末の表面に、処理に用いられる有機ケイ素化合物を、常温または高温で、気相または $n$ -ヘキサンのような不活性溶媒を用いる液相によって吸着させ、必要に応じて加熱することにより、該シリカ微粉末表面のシラノール基をオルガノシリル化することによって行うことができる。

【0016】このようにして得られた、本発明に用いられる(B)成分のBET比表面積は、120~200 $m^2/g$ である。120 $m^2/g$ 未満では、硬化物に十分な機械的強度を与えることができず、200 $m^2/g$ を越えると、硬化前の組成物の見掛粘度が著しく高くなり、作業性が阻害される。

【0017】また、(B)成分のかさ密度は、120~200g/lである。120g/l未満では、硬化前の組成物の見掛粘度が著しく高くなり、硬化物の機械的強度も十分ではない。一方、かさ密度が200g/lを越えても、硬化前の組成物の見掛粘度を低下させるものの、硬化物の機械的強度がかえって低下し、また透明性を損ねる。このようなかさ密度の疎水性シリカ微粉末は、有機ケイ素化合物によって疎水化したシリカ微粉末を、物理的に凝集させて得ることができる。

【0018】このような性質を有する(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1~40重量部、好ましくは10~40重量部である。1重量部未満では、未硬化の組成物が過度に流動性を帯びて、たれ現象を生ずるばかりか、硬化物に十分な機械的強度を与えることができない。また、40重量部を越えると、未硬化の組成物の見掛粘度が過大となって、流動しなくなる。

【0019】本発明に用いられる(C)成分は、空気中の水分によって加水分解されることにより、(A)成分の分子末端のケイ素官能基と反応して、架橋された網状シロキサン構造を形成させる架橋剤である。該(C)成分は、一般式: $R_4SiZ_a$  (式中、 $R$ 、 $Z$ および $a$ は前述のとおり)で示され、加水分解性基 $Z$ を有する加水分解性シラン化合物であるか、その1種または2種以上の(共)加水分解縮合物である。 $a$ は0~2の整数であるが、(A)成分を架橋させて網状構造を形成させるためには、配合されるシラン化合物および/またはその部分加水分解縮合物の全体において、シラン単位換算の $a$ の平均値が2未満である必要がある。

【0020】 $R$ は、 $a$ が2のとき、また(C)成分が部分加水分解縮合物である場合、たがいにも同一でも異なっている。また、 $R$ としては、前述の $R^1$ と同様なものが

用いられ、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；ビニル、アリルなどのアルケニル基；フェニルなどのアリール基；3-クロロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルなどの置換炭化水素基が例示され、合成しやすく、優れた硬化速度を与えることから、メチル基およびビニル基が好ましい。

【0021】Zは、たがいに同一でも異なってもよく、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシなどのアルコキシアルコキシ基；イソプロペニルオキシなどのアルケニルオキシ基；アセトキシ、オクタノイルオキシなどのアシロキシ基；ジメチルケトキシマト、メチルエチルケトキシマト、ジエチルケトキシマト、シクロペンタノキシマト、シクロヘキサノキシマトなどのケトキシマト基；N-メチルアセトアミドなどのアミド基；ブチルアミノ、シクロヘキシルアミノなどのアミノ基；およびジエチルアミノキシなどのアミノキシ基が例示される。

【0022】このような(C)成分としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン；メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどのアルコキシアルコキシシラン；メチルトリイソプロペニルオキシシラン、フェニルトリイソプロペニルオキシシランなどのアルケニルオキシシラン；メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラオクタノイルオキシシランなどのアシロキシシラン；メチルトリス(ジメチルケトキシマト)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシマト)シラン、プロピルトリス(メチルエチルケトキシマト)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシマト)シラン、テトラキス(メチルエチルケトキシマト)シラン、メチルトリス(ジエチルケトキシマト)シラン、ビニルトリス(シクロペンタノキシマト)シラン、メチルトリス(シクロヘキサノキシマト)シラン、3-クロロプロピル(メチルエチルケトキシマト)シラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピル(メチルエチルケトキシマト)シランなどのケトキシマトシラン；メチルビニルビス(N-メチルアセトアミド)シランなどのアミドシラン；メチルトリス(ブチルアミノ)シラン、

エチルトリス(ブチルアミノ)シラン、ビニルトリス(ブチルアミノ)シラン、テトラメチルシクロヘキシルアミノシランなどのアミノシラン；これらの単独または相互の部分加水分解縮合物；およびヘキサメチルビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘプタメチル(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサンなどのアミノキシ基含有環状シロキサンが例示される。

【0023】(C)成分の配合量は、(C)成分の種類によっても異なるが、(A)成分100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは2~10重量部である。0.5重量部未満では十分な硬化物が得られず、30重量部を越えると、硬化させた後の物理的特性が劣るため、好ましくない。

【0024】本発明の組成物には、(C)成分の種類に応じて、硬化を促進させるための触媒を配合してもよい。

【0025】このような硬化触媒には、従来からこの種の組成物に使用されている種々のものを使用することができ、硬化触媒としては、オクタン酸亜鉛、オクタン酸鉄、オクタン酸コバルト、オクタン酸マンガン、オクタン酸鉛、オクタン酸スズ、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸チタン、デカン酸鉛、ブタン酸スズ、カプリル酸スズ、オレイン酸スズ、ステアリン酸亜鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸リチウムなどのカルボン酸金属塩；ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズジジオクタート、ジブチルスズジラウラートなどの有機スズ化合物；チタン酸テトラブチル、チタン酸テトラ-2-エチルヘキシル、チタン酸イソプロペニル、チタン酸トリエタノールアミンなどのチタン酸エステル；ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセトナト)チタン、1, 3-プロパンジオキシビス(アセチルアセトナト)チタン、1, 3-プロパンジオキシビス(エチルアセトアセトナト)チタン、トリス(アセチルアセトナト)チタンなどのチタンキレート化合物；ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミンなどのアミン化合物およびその塩、ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンなどのヒドロキシルアミン化合物；ベンジルトリエチルアンモニウムアセタートなどの第四級アンモニウム塩；およびそれ自体が(C)成分でもある3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シランが例示される。

【0026】硬化触媒は、前述の(C)成分の種類によっても使用しなくてもよいが、一般には(A)成分100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~3重量部を配合する。触媒の使用量が少なすぎると、硬化に長時間を要するばかりでなく、厚みのあるものの場合には、深部まで均一に硬化させることが困難と

なる。一方、触媒が多すぎると、皮膜形成に要する時間が極端に短くなり、作業面において種々の不都合を来たすようになるうえ、得られる硬化物が耐熱性や耐候性に劣る。

【0027】本発明の組成物に、必要に応じて、さらに顔料などの着色剤、難燃性付与剤、可塑剤、チキソトロピー性付与剤、防菌剤、防バイ剤、接着性向上剤のような添加剤を配合することができる。接着性向上剤としては、炭素原子に結合したアミノ基、エポキシ基、メルカプト基、エステル結合のような炭素官能性基を有するシランが、好適に用いられる。また、本発明の目的を阻害しない範囲で、(B)成分以外の充填剤を配合することは、なんら差し支えない。

【0028】本発明の組成物は、カートリッジやチューブなどの密閉容器中に充填し、使用時に容器から押出して使用する、いわゆる一包装型として供給してもよく、硬化性のポリオルガノシロキサン成分と、硬化剤を含む成分とを別包装して、使用直前にこれらを混合して使用する、二包装型としてもよい。

【0029】

【発明の効果】本発明の組成物は、硬化前は流動性を有して作業性に優れ、その硬化物は優れた機械的強度を有するゴム状弾性体である。したがって、本発明のポリオルガノシロキサン組成物は、建築用シーリング材、接着剤、自動車のガスケット用シール剤、コーティング剤、型取り材などの広範囲の用途に有用である。

【0030】

【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。これらの例において、部は重量部を示し、粘度は25℃における粘度を示す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0031】実施例1～4、比較例1、2

粘度が10,000cStで、分子両末端がジメチルシラノール基で封鎖されたポリジメチルシロキサン100部に、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された、表1に示す比表面積およびかさ密度を有する、疎水化された煙霧質シリカ微粉末を30部混合してベース混合物を調製

した。

【0032】このベース混合物に、テトラプロポキシシラン6部およびジブチルスズジラウラート1.5部を加えて、実施例1～4の組成物を調製し、厚さ2mmのシート状にして、25℃、湿度60%の環境下で3日間放置して硬化させた。硬化物の物性をJIS K6301の方法で測定したところ、表1に併記したところの結果が得られた。

【0033】比較のために、かさ密度の小さい疎水性シリカを使用したほかは上記と同様に処理して得た比較例1、2の組成物から得られた硬化物の一般物性は、表1に示すとおりであった。

【0034】実施例5、比較例3

粘度が3,000cStで、分子両末端がメチルジメトキシシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサン100部に、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された、表1に示す比表面積およびかさ密度を有する、疎水化された煙霧質シリカ微粉末を20部混合してベース混合物を調製した。これにメチルトリメトキシシラン5部およびジブチルスズジラウラート0.5部を加えて、実施例5および比較例3の組成物をそれぞれ調製した。実施例1～4と同様にして、組成物を硬化させて評価したところ、表1に示すとおりであった。

【0035】実施例6、比較例4

粘度が3,000cStで、分子両末端がジメチルシラノール基で封鎖されたポリジメチルシロキサン100部に、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された、表1に示す比表面積およびかさ密度を有する、疎水化された煙霧質シリカ微粉末を20部混合してベース混合物を調製した。これにテトラメトキシシラン4部およびN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン3部を加えて、実施例6および比較例4の組成物をそれぞれ調製した。実施例1～4と同様にして、組成物を硬化させて評価したところ、表1に示すとおりであった。

【0036】

【表1】

表1

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
組 成 (部)										
ポリジメチルシロキサン*1										
10,000cSt, -OH	100	100	100	100			100	100		
3,000cSt, -(OMe) <sub>2</sub>					100				100	
3,000cSt, -OH						100				100
シリカ微粉末	30	30	30	30	20	20	30	30	20	20
テトラプロポキシシラン	6	6	6	6			6	6		
メチルトリメトキシシラン					5				5	
テトラメトキシシラン						4				4
アミノ基含有シラン*2						3				3
ジブチルスズジラウレート	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5		1.5	1.5	0.5	
シリカ微粉末										
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	140	175	170	130	140	140	130	100	130	130
かさ密度 (g/l)	170	165	130	125	170	170	35	80	35	35
組成物の物性										
粘度 (P)	450	600	700	650	300	400	>4,000	1,200	2,000	3,000
流動性 *3	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×
硬化物の物性										
硬さ (JIS A)	30	33	32	30	35	23	38	32	38	25
引張強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	47	47	50	48	40	27	38	34	28	15
伸び (%)	450	460	500	450	400	280	350	370	250	150

(注) \*1 -OH : 分子両末端がジメチルシラノール基で封鎖

-(OMe)<sub>2</sub> : 分子両末端がメチルジメトキシシリル基で封鎖

\*2 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

\*3 ○ : 流動性良好

△ : やや流動性

× : 流動性なし

【0037】表1の結果より、本発明の組成物が、流動性が実証された。  
性に優れ、しかも硬化物の機械的強度に優れていること